

令和 4 年 6 月 14 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05101

研究課題名（和文）イオン吸着と結晶成長モード制御による高強度・高延性電析Al合金の創製

研究課題名（英文）Fabrication of electrodeposited Al alloys with high strength and high ductility by controlling ion adsorption behavior and crystal growth mode

研究代表者

瀧川 順庸 (Takigawa, Yorinobu)

大阪府立大学・工学（系）研究科（研究院）・教授

研究者番号：70382231

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：ジメチルスルホン浴を用いた電解析出法による、高強度・高延性バルクナノ結晶アルミニウム合金の作製を目的として行った。最初に、脆化元素である硫黄・塩素の除去プロセスおよび表面粗さ制御プロセスを構築した。次に、第一原理計算により、結晶粒微細化および固溶強化元素としてCu、Fe、Mn、Zrを選択し、各元素による合金化が強度、表面粗さ、結晶成長モードに及ぼす影響を明らかにした。さらに、結晶成長モードと延性の関係を明らかにし、ZrとFeの同時添加による強度・延性バランスの改善の可能性を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

アルミニウムの電解析出法は、大量の電力消費を必要とする現在のアルミニウム製錬法に替わるアルミニウム製造プロセスとして期待されている。これに加え、高強度・高延性バルクナノ結晶アルミニウム合金作製は、単なる製錬法ではなく、製錬と同時に溶解、鋳造、加工熱処理法といった素形材化プロセスを用いずに液相から直接素形材を製造する低コスト・低環境負荷プロセスの構築に繋がるものである。このような技術は、新たな構造材料作製プロセスとして、学術的にも工業的にも開発意義の大きいものである。

研究成果の概要（英文）：Fabrication of electrodeposited bulk nanocrystalline Al alloys with high strength and ductility from a dimethylsulfone bath was conducted. At first, we developed fabrication process decreasing sulfur and chlorine contents which are the embrittle elements in Al and controlling surface roughness. Next, we chose Cu, Fe, Mn and Zr for grain refinement and solid solution strengthening of Al from first principles calculations, and we clarified the effect of alloying elements on strength, surface roughness and growth mode. Moreover, we clarified the relationship between crystal growth mode and ductility, and we proposed Al-Zr-Fe alloys with good balance of tensile strength and ductility.

研究分野：材料プロセス

キーワード：電解析出法 アルミニウム合金 延性 結晶成長モード イオン吸着 脆化元素低減

1. 研究開始当初の背景

アルミニウムの新たな作製プロセスとして電解析出(めっき)法が注目されている。これは、アルミニウムの精錬において、酸化アルミニウムをアルミニウムに還元する際に大量の電力消費を必要とするのに対し、水酸化アルミニウムから電解析出法によりアルミニウムを作製することができれば、コスト、エネルギー消費量ともに大幅に低下するからである。現在、水酸化アルミニウムから安価に塩化アルミニウムを製造するプロセス、塩化アルミニウム系イオン液体を用いた電解析出プロセスが研究されている(NEDO 革新的新構造材料等研究開発)。

塩化アルミニウムを用いた電解析出法として、イオン液体の価格の 1/20 程度と比較的安価なジメチルスルホン浴を用いたプロセスが知られている。研究代表者のグループでは、ジメチルスルホン浴を用いた電解析出プロセスにより、結晶粒径 40 nm の高硬度バルクナノ結晶アルミニウムの作製に成功している¹⁾。この材料は脆化元素である硫黄、塩素を大量に含んでいるため非常に脆いが、脆化元素除去プロセスを開発し、低強度ながら 30% の伸びを示す電析アルミニウムの開発にも成功している²⁾。電解析出法により作製されたアルミニウムにおいて、引張試験可能な健全なバルク体が得られたという結果は世界初であり、現在世界で唯一の結果である。さらに、微量の金属イオン添加による簡便な脆化元素除去プロセスの開発にも成功した。これは、添加した金属イオンが基板に優先吸着することにより、脆化元素である硫黄、塩素を含んだクラスターの吸着を抑制しているためであると考えられる。脆化元素濃度を低減したまま、合金化により高強度・高延性材料を作製することができれば、単なる製錬プロセスではなく、素形材プロセスを経ない構造用アルミニウム合金の製造プロセスとして期待できる。

しかしながら、2016~2017 年度における科研費研究の結果、合金元素の添加量の増加とともに、合金元素自体が結晶成長を阻害してしまい、試料中の欠陥量が増加してしまうことが明らかになった。これにより、高強度かつ高延性の合金は得られていない。

結晶成長モードの制御方法の一つとして、アミン等の表面平滑化のための添加剤を添加し吸着させる方法が知られている。しかしながら、代表的な添加剤を試したところ、脆化元素除去のための金属イオンとの吸着の競合により効果が得られなかった。このような背景のもと、以下のような学術的「問い」が生まれた。

- ・ 脆化元素除去のための金属イオンと同時に表面吸着する表面平滑化のための添加剤を探索し、結晶成長モードを制御することができれば、合金元素を数%添加してかつ欠陥を含まない、高強度・高延性電析アルミニウム合金が作製できるのではないかと？

これまでの研究において、合金元素の種類によっては、脆化元素除去のための金属イオンとほぼ同時に吸着が起こる場合も観察されている。アミン等の添加剤においても同様のものが存在することが考えられ、実現の可能性は十分にあると思われる。

2. 研究の目的

本研究は、ジメチルスルホン浴を用いた電解析出法において、イオン吸着と結晶成長モード制御による、高強度・高延性アルミニウム合金の作製を目的とする。これまでにアルミニウム合金めっきの研究はいくつかの研究グループにおいて実施されているが、硬度や耐食性、光沢度などに着目した研究がほとんどである。前述したように、電解析出法により作製されたアルミニウムにおいて、引張試験可能な健全なバルク体が得られたという結果は世界初であり、現在世界で唯一の結果である。これをさらに高強度化しようという研究は、研究代表者独自の進め方である。

3. 研究の方法

研究代表者は、これまでに、微量の金属イオン添加による簡便な脆化元素除去プロセスの開発に成功している。これは、添加した金属イオンが基板に優先吸着し、脆化元素である硫黄、塩素を含んだクラスターとの間で斥力が働き、このクラスターの吸着を抑制しているためであると考えている。逆に、添加した金属イオンと引力が働くような表面平滑化のためのアミンなどの添加剤を見つけることができれば、脆化元素の除去と表面平滑性の付与を同時に実現可能となる。そこで、計算と実験により、脆化元素の除去と表面平滑性の付与を同時に実現可能な添加剤を探索する。

上述したプロセスにおいて、合金元素を添加するとともに、そのプロセスを最適化し、ミクロ欠陥を含まない、基板平行方向への結晶成長モード制御を行う。これまでの Ni 合金、Fe 合金の電析の研究において、基板平行方向への結晶成長モード制御によりミクロ欠陥を含まない高強度・高延性バルクナノ結晶材料の作製に成功している。これらの知見を活かし、電析温度、電流密度、浴組成の最適化により、脆化元素とミクロ欠陥を含まない高延性アルミニウム合金の作製を行う。また、合金元素として、これまでに実績のある Zr、結晶粒微細化および固溶強化が期待できる Fe、Mn を考えている。これにより、高強度・高延性アルミニウム合金の作製を目指す。

4. 研究成果

(1) 添加剤の検討

表面平滑化のための添加剤および脆化元素除去のための金属イオンとの同時添加について検討した。図 1 に各種添加材を添加した場合の脆化元素である S と Cl の濃度の和と表面粗さ Ra の値を示す。表面平滑化のための添加剤である TETA あるいは DMA を添加することにより、表面粗さに値が目標値以下に抑制されることがわかる。しかしながら、TETA 添加では脆化元素濃度が添加剤無しと比較しても増加することがわかる。一方、DMA 添加では脆化元素も同時に除去されることが明らかになった。これは、DMA の吸着が SnCl₂ と同様に S、Cl、C クラスターの吸着を阻害するためであると考えられる。表面平滑化のための添加剤である TETA と脆化元素除去のための SnCl₂ を同時添加した場合、脆化元素は除去されるものの、表面粗さは大きくなる。脆化元素濃度が低減することから SnCl₂ の吸着が優先されることを示唆しているが、表面粗さが増加する原因を明らかにすることはできなかった。

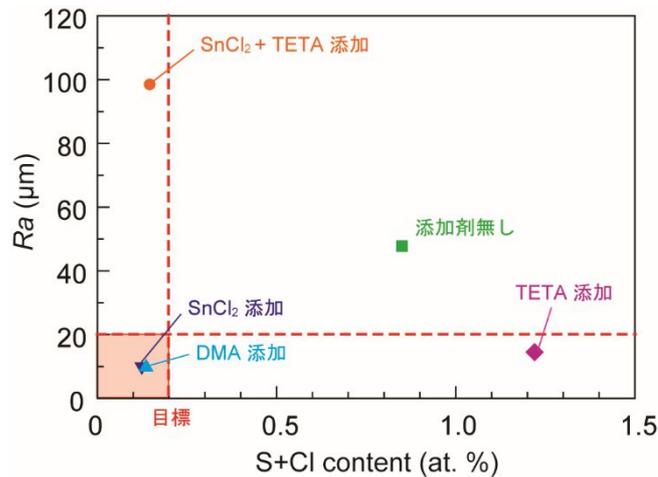


Fig.1 Impurity (S+Cl) concentration and surface roughness (Ra) of

DMA が SnCl₂ と同様に有効な添加剤であることが明らかになったため、DMA を添加したバルク材の作製を行った。その結果を図 2 に示す。E1 の試料のように、基板側で脆化元素濃度が上昇した。これは、DMA が電析中に消費したためと考えられる。そこで、DMA を断続添加した。その結果、E2 のように脆化元素濃度を低減したバルク体が得られた。これらの結果から、SnCl₂ と DMA の 2 種類の添加剤が添加剤として有効であることが明らかになった。

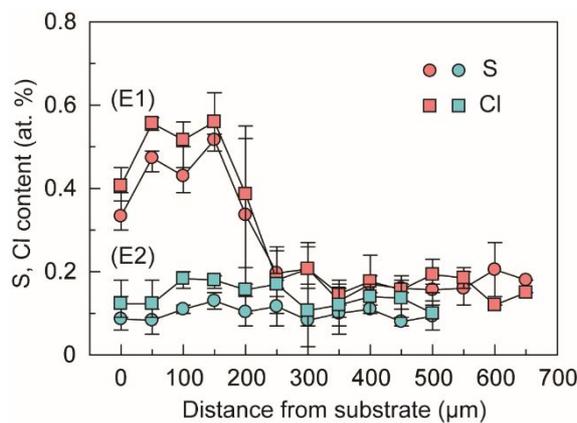


Fig.2 Impurity (S, Cl) concentration of the cross section of (E1) and (E2)

(2) 合金化の検討

合金化による各種パラメータの変化について検討した。添加元素として、Zr、Fe、Cu、Mn を用いた。最大で 5at.%まで添加し、検討を行った。前節にて検討した脆化元素濃度については、いずれの添加元素および添加量についても目標値を超えるものの、延性が発現する 0.5at.%以下になった。これは、合金化においても脆化元素除去のための添加剤が有効に機能していることを表している。表面粗さについては、添加量よりも、添加元素種に依存することが明らかになった。

Mn 添加により表面粗さは大きくなり、Fe、Cu 添加により少し大きくなる。Zr 添加は平滑性を失わないことが明らかになった。この結果は、合金元素の吸着が成長モードに影響していることが考えられる。また、いずれの元素添加についても、添加量の増加とともに結晶粒径は微細化し、硬さは上昇することが明らかになった。以下に各元素の特徴をまとめたものを示す。

Zr： 添加量増加に伴って緩やかに強度を向上させる効果を有する。添加量に関わらず、表面荒れを抑え、基板に平行な結晶成長モードを促進する。

Fe： 添加量増加に伴って急激に強度を向上させる効果を有する。多量添加は表面荒れやランダムな結晶成長モードの阻害を引き起こす。

Mn： 添加量増加に伴って緩やかに強度を向上させる効果を有する。添加量に関わらず、ランダムな結晶成長モードを促進するが、最も表面荒れが発生しやすい。

Cu： 添加に増加に伴って急激に強度を向上させる効果を有する。また、微量添加であっても結晶粒を微細化させる効果が高い。添加量によっては表面荒れやランダムな成長モードの阻害を引き起こす。

次に、延性に及ぼす影響について検討を行った。図 3 に表面粗さと伸びの関係を示す。これまでの検討と同様に、Ra が 20 μm 以下であることが 10%以上の伸びを得るための必要条件であることが確認された。一方、5%程度の伸びであれば、表面粗さが大きくなっても得られることも明らかになった。

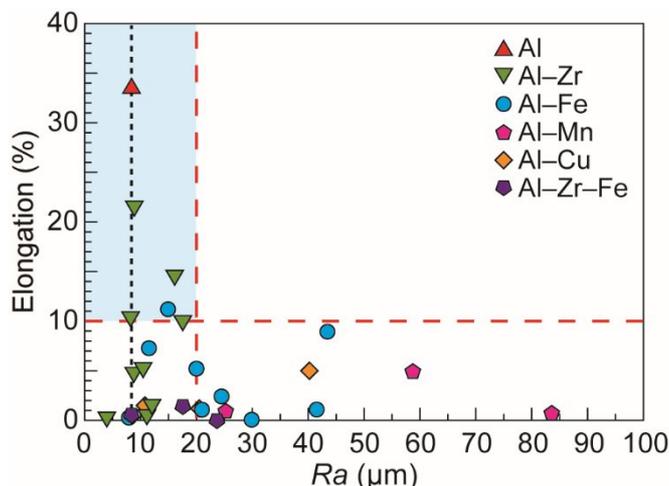


Fig.3 Relationship between surface roughness (Ra) and elongation of electrodeposited Al and Al alloys.

延性と結晶成長モードについては、Ni-W において、基板に平行な結晶成長モードに制御することにより(200)配向になり、延性が発現することがわかっている³⁾。そこで、各元素による配向の違いについて検討した。Zr の添加により、(200)配向が強くなる。しかしながら、水溶液系での Ni-W の結果とは異なり、(200)配向と延性の間には相関が見られなかった。Fe 添加と Cu 添加においては(111)配向が強くなる傾向にあり、Mn 添加においては配向の変化は見られなかった。このような添加元素による配向の変化と延性の関係について調べた結果、延性が(111)配向の配向度である N_{111} と(200)配向の配向度である N_{200} の比と相関があることが明らかになった。図 4 にその結果を示す。 N_{111} と N_{200} の比が 1 に近い場合に大きな延性を示す。これは、純 Al の配向度に近いことを表している。この配向度からずれていくにつれて、延性は低下する。詳細なメカニズムについては明らかではないが、添加した合金元素が結晶成長を阻害し、自由な成長モードである純 Al の成長モードから異なる成長モードに変化することにより延性が阻害されるものと推察される。

配向度がランダムに近い状態で最も延性が得られる傾向が見られたため、合金元素を添加しても配向度が変化しない元素の組合せを検討した。その結果、図 5 に示すように、200 配向を示す Zr と 111 配向を示す Fe を適当な割合で添加することにより、延性を低下することなく強度を向上できることを見出した。

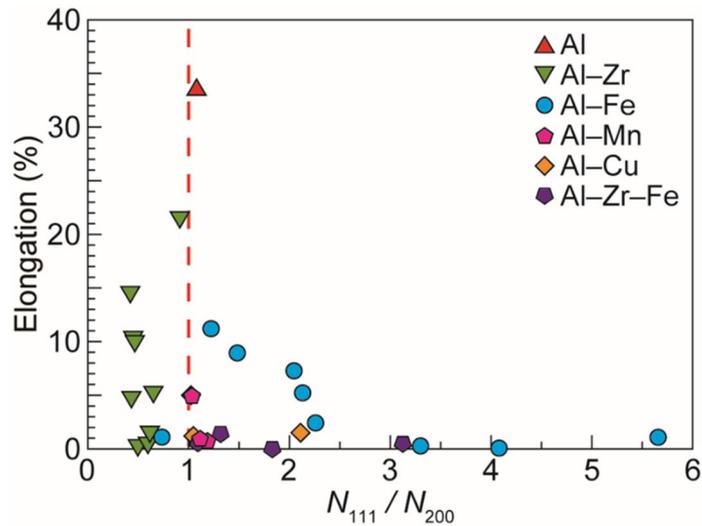


Fig.4 Relationship between the quotient obtained by dividing the orientation index of the (111) plane by the orientation index of (200) and elongation of electrodeposited Al and Al alloys.

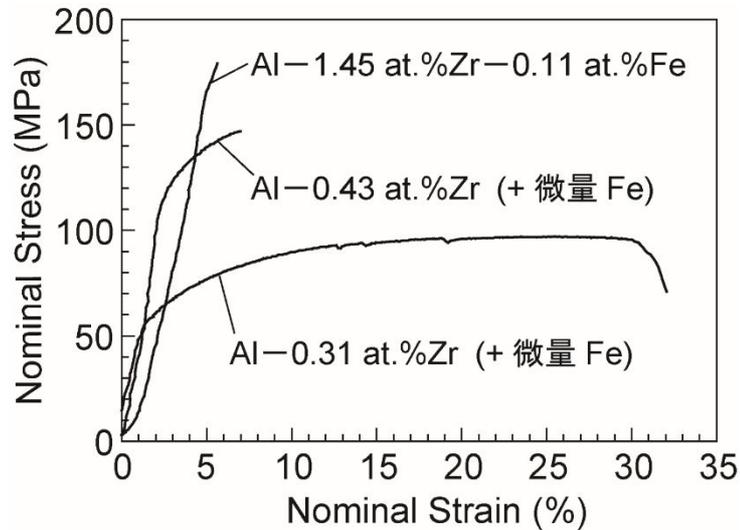


Fig.5 Tensile nominal stress–strain curves of electrodeposited bulk Al–Zr–Fe alloys.

参考文献

1. I. Matsui, S. Ono, Y. Takigawa, T. Uesugi and K. Higashi: “Fabrication of bulk nanocrystalline Al electrodeposited from a dimethylsulfone bath,” Mater. Sci. Eng. A550, 363-366 (2012).
2. I. Matsui, Y. Hanaoka, S. Ono, Y. Takigawa, T. Uesugi and K. Higashi: “Pre-electrodeposition process for improving tensile ductility of Al electrodeposited from a dimethylsulfone bath,” Mater. Lett. 109, 229-232 (2013).
3. I. Matsui, Y. Takigawa, T. Uesugi, K. Higashi, Mater. Sci. Eng. A 578, 318-322 (2013).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 瀧川順庸	4. 巻 72
2. 論文標題 電解析出法による高強度・高延性合金の作製	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 表面技術	6. 最初と最後の頁 605-609
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Atsuya Watanabe , Yorinobu Takigawa	4. 巻 1
2. 論文標題 Reducing sulfur to improve thermal embrittlement in electrodeposited nickel using citric acid	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Results in Surfaces and Interfaces	6. 最初と最後の頁 100001
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.rsufi.2020.100001	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 I Matsui, A Watanabe, Y Takigawa, N Omura, T Yamamoto	4. 巻 10
2. 論文標題 Microstructural heterogeneity in the electrodeposited ni: insights from growth modes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-020-62565-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 C. Kuma, K. Sato, I. Matsui, Y. Takigawa, T. Uesugi, K. Higashi	4. 巻 244
2. 論文標題 Ductile electrodeposited Al from a dimethylsulfone bath with trace amounts of tin chloride	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials Letters	6. 最初と最後の頁 192-294
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.matlet.2019.02.074	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 C. Kuma, K. Sato, Y. Hanaoka, I. Matsui, Y. Takigawa, T. Uesugi, K. Higashi	4. 巻 783
2. 論文標題 Reduction of impurity contents in aluminum plates electrodeposited from a dimethylsulfone-aluminum chloride bath	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 919-926
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2018.12.355	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 瀧川順庸
2. 発表標題 電解析出法による高強度・高延性金属材料の創製
3. 学会等名 関西表面技術シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山本朝陽, 大堂文彰, 瀧川順庸
2. 発表標題 イオン吸着と結晶成長モードの制御による機械的特性に優れた電析アルミニウム合金の作製
3. 学会等名 表面技術協会 第144回講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤奏, 松井功, 瀧川順庸
2. 発表標題 ジメチルスルホン浴を用いた延性を有する電析アルミニウム合金の作製
3. 学会等名 表面技術協会 第142回講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 瀧川順庸, 佐藤奏, 久間千早希, 東健司
2. 発表標題 電解析出法による延性を有するアルミニウム合金の作製
3. 学会等名 日本金属学会 2020年秋期 (第167回) 講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 渡邊充哉, 瀧川順庸
2. 発表標題 くえん酸を用いた硫黄低減と配向制御による電着ニッケル
3. 学会等名 日本金属学会 2020年秋期 (第167回) 講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大堂文彰, 瀧川順庸
2. 発表標題 強度・延性バランスに優れた電解Al合金箔の開発
3. 学会等名 日本材料学会第6回材料WEEK若手学生研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 瀧川順庸
2. 発表標題 電解析出法による高強度・高延性金属材料の創製
3. 学会等名 第22回 関西表面技術フォーラム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 瀧川順庸, 松井功
2. 発表標題 ジメチルスルホン浴を用いた延性を有する電析アルミニウムの作製
3. 学会等名 表面技術協会 第140回講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 瀧川順庸, 久間千早希, 松井功, 上杉徳照, 東健司
2. 発表標題 電解析出法による延性を有するアルミニウムの作製
3. 学会等名 日本金属学会 2019年秋期(第165回)講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大堂文彰, 佐藤奏, 瀧川順庸
2. 発表標題 電析アルミニウムの表面状態改善と不純物量低減に向けた最適添加剤の検討
3. 学会等名 日本材料学会第5回材料WEEK若手学生研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大堂文彰, 佐藤奏, 瀧川順庸
2. 発表標題 電析アルミニウムの表面平滑化および不純物量低減に向けた最適添加材の検討
3. 学会等名 日本鉄鋼協会・日本金属学会 関西支部 マテリアルデザイン研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大堂文彰, 佐藤奏, 瀧川順庸
2. 発表標題 強度・延性バランスに優れた電解Al箔の作製に向けた電析プロセスの検討
3. 学会等名 軽金属関西支部 若手研究者・院生による研究発表会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

信頼性材料研究グループ http://www2.mtr.osakafu-u.ac.jp/
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	大堂 文彰 (Odo Fumiaki)	大阪府立大学・工学研究科・大学院生	
研究協力者	山本 朝陽 (Yamamoto Asahi)	大阪府立大学・工学研究科・大学院生	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------